

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-325457

(43)公開日 平成8年(1996)12月10日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 83/07	L R P		C 08 L 83/07	L R P
C 08 K 3/22			C 08 K 3/22	
C 08 L 83/05			C 08 L 83/05	
83/06			83/06	

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全9頁)

(21)出願番号 特願平7-153886	(71)出願人 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号
(22)出願日 平成7年(1995)5月29日	(72)発明者 山川 君男 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ コーニング・シリコーン株式会社研究開発 本部内
	(72)発明者 横山 謙尉 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ コーニング・シリコーン株式会社研究開発 本部内
	最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱伝導性シリコーンゴム組成物

(57)【要約】

【目的】 高熱伝導性のシリコーンゴムを形成するため
に多量のアルミナ微粉末を配合しているにもかかわら
ず、アルミナ微粉末が沈降しにくく、また、たとえアル
ミナ微粉末が沈降していても均一に再分散させることが
容易な熱伝導性シリコーンゴム組成物を提供する。

【構成】 (A)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子
結合アルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン1
00重量部、(B)一分子中に少なくとも2個のケイ素原
子結合水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリ
シロキサン0.1~50重量部、(C)一分子中に少なく
とも1個のケイ素原子結合アルコキシ基またはケイ素原
子結合水酸基を含有するオルガノシロキサン0.1~1
0重量部、(D)(i)平均粒子径が10μm未満である球
状または非球状アルミナ微粉末5~95重量%と(ii)平
均粒子径が10~50μmである球状または非球状アル
ミナ微粉末95~5重量%からなるアルミナ微粉末30
0~1200重量部および触媒量の(E)ヒドロシリル化
反応用触媒からなる熱伝導性シリコーンゴム組成物。

【特許請求の範囲】

* * 【請求項1】

- (A)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン 100重量部、
 (B)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン 0.1~50重量部、
 (C)一分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合アルコキシ基またはケイ素原子結合水酸基を含有するオルガノシロキサン 0.1~10重量部、
 (D)(i)平均粒子径が1.0μm未満である球状または非球状アルミナ微粉末5~95重量%と(ii)平均粒子径が1.0~5.0μmである球状または非球状アルミナ微粉末9.5~5重量%からなるアルミナ微粉末 300~1200重量部
 および

(E)ヒドロシリル化反応用触媒

からなる熱伝導性シリコーンゴム組成物。

【請求項2】(D)成分が有機ケイ素化合物により表面処理されたアルミナ微粉末であることを特徴とする請求項1記載の熱伝導性シリコーンゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は熱伝導性シリコーンゴム組成物に関し、詳しくは、高熱伝導性のシリコーンゴムを形成するために多量のアルミナ微粉末を配合しているにもかかわらず、アルミナ微粉末が沈降にくく、また、たとえアルミナ微粉末が沈降していても均一に分散させることができ容易な熱伝導性シリコーンゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、トランジスター、IC、メモリーアクセス等の電子部品を登載したプリント回路基板やハイブリッドICの高密度・高集積化とともに、これらを効率よく放熱するために各種の熱伝導性シリコーンゴム組成物が使用されている。このような熱伝導性シリコーンゴム組成物としては、ビニル基を含有するオルガノポリシロキサン、オルガノハイドロジェンポリシロキサン、アルミナ微粉末、アミノシラン、エポキシシランおよびアルキルチタネットから選択される接着付与剤および白金系触媒からなる熱伝導性シリコーンゴム組成物

(特開昭61-157569号公報参照)、一分子中に少なくとも0.1モル%のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、平均粒子径が1.0~5.0μmである球状アルミナ微粉末と平均粒子径が1.0μm未満である球状または非球状アルミナ微粉末および白金または白金系化合物からなる熱伝導性シリコーンゴム組成物(特開昭63-251466号公報参照)、アルケニル基含有オルガノポリシロキサン、オルガノハイドロジェンポリシロ

触媒量

※ロキサン、平均粒子径が0.1~5μmである無定型アルミナ微粉末と平均粒子径が5~50μmである球状アルミナ微粉末および白金系触媒からなる熱伝導性シリコーンゴム組成物(特開平2-41362号公報参照)、一分子中に平均して0.5個以上のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、平均粒子径が50μm以下であり、長短径比が1.0~1.4である高純度のアルミナ微粉末および白金系触媒からなる熱伝導性シリコーンゴム組成物(特開平5-105814号公報参照)等の附加反応で硬化する熱伝導性シリコーンゴム組成物が提案されている。

【0003】このような熱伝導性シリコーンゴム組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの熱伝導率を向上させるためには、この組成物中のアルミナ微粉末を多量に配合することが一般的である。しかし、アルミナ微粉末は比重が非常に大きいために容易にシリコーンゴム組成物中で沈降してしまい、また、一旦沈降したアルミナ微粉末を再度均一に分散させることは容易ではないという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは上記の課題を解決するため鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明の目的は、高熱伝導性のシリコーンゴムを形成するために多量のアルミナ微粉末を配合しているにもかかわらず、アルミナ微粉末が沈降にくく、また、たとえアルミナ微粉末が沈降していても容易に均一に分散させができる熱伝導性シリコーンゴム組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段およびその作用】本発明は、

- (A)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン 100重量部、
 (B)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン 0.1~50重量部、

- (C)一分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合アルコキシ基またはケイ素原子結合水酸基を含有するオルガノシロキサン 0.1~10重量部、
 (D)(i)平均粒子径が10μm未満である球状または非球状アルミナ微粉末5~95重量%と(ii)平均粒子径が10~50μmである球状または非球状アルミナ微粉末95~5重量%からなるアルミナ微粉末 300~1200重量部
 より
 (E)ヒドロシリル化反応用触媒

からなる熱伝導性シリコーンゴム組成物に関する。

【0006】以下、本発明の熱伝導性シリコーンゴム組成物を詳細に説明する。(A)成分のオルガノポリシロキサンは本組成物の主剤であり、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を含有する。(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、ブチニル基、ベンチニル基、ヘキセニル基、ヘブチニル基が挙げられ、特に、ビニル基であることが好ましい。(A)成分中のアルケニル基の結合位置としては、例えば、分子鎖末端および/または分子鎖側鎖が挙げられる。(A)成分中のアルケニル基以外のケイ素原子結合有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、ヘブチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられ、特に、メチル基、フェニル基であることが好ましい。このような(A)成分の分子構造としては、例えば、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、環状、分岐鎖状が挙げられ、特に、直鎖状であることが好ましい。(A)成分の粘度は限定されないが、25°Cにおける粘度が10~500000センチボイスの範囲内であることが好ましく、特に、50~100000センチボイスの範囲内であることが好ましい。これは、(A)成分の25°Cにおける粘度が10センチボイス未満であると、得られるシリコーンゴムの物理的特性が低下するためであり、また、これが50000センチボイスをこえると、得られる組成物の取扱作業性が低下するためである。

【0007】このような(A)成分のオルガノポリシロキサンとしては、例えば、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メ

チルフェニルシロキサン共重合体、式： $R^1, SiO_{1,2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1, R^2SiO_{1,2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1, SiO_{1,2}$ で示されるシロキサン単位と少量の式： $SiO_{4,2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式： $R^1, R^2SiO_{1,2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1, SiO_{1,2}$ で示されるシロキサン単位と少量の式： $SiO_{4,2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式： $R^1R^2SiO_{1,2}$ で示されるシロキサン単位と少量の式： $R^1SiO_{1,2}$ で示されるシロキサン単位もしくは式： $R^2SiO_{1,2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、および、これらのオルガノポリシロキサンの二種以上の混合物が挙げられる。上式中、 R^1 はアルケニル基以外の一価炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、ヘブチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられる。また、上式中、 R^2 はアルケニル基であり、例えば、ビニル基、アリル基、ブチニル基、ベンチニル基、ヘキセニル基、ヘブチニル基が挙げられる。

【0008】(B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは本組成物の架橋剤であり、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を含有する。(B)成分中のケイ素原子結合水素原子の結合位置としては、例えば、分子鎖末端および/または分子鎖側鎖が挙げられる。(B)成分中のケイ素原子結合有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、ヘブチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられ、特に、メチル基、フェニル基であることが好ましい。このような(B)成分の分子構造としては、例えば、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、環状、網状、分岐鎖状が挙げられ、特に、直鎖状であることが好ましい。(B)成分の粘度は限定されないが、25°Cにおける粘度が1~500000センチボイスの範囲内であることが好ましく、さらに5~100000センチボイスの範囲

内であることが好ましい。これは、(B)成分の25°Cにおける粘度が1センチポイズ未満であると、得られるシリコーンゴムの物理的特性が低下するためであり、また、これが500000センチポイズをこえると、得られる組成物の取扱作業性が低下するためである。

【0009】このような(B)成分のオルガノポリシロキサンとしては、例えば、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン、式: R¹, SiO_{1,2}で示されるシロキサン単位と式: R¹, HSiO_{1,2}で示されるシロキサン単位と式: SiO_{1,2}で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式: R¹, HSiO_{1,2}で示されるシロキサン単位と式: SiO_{1,2}で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式: R¹, HSiO_{1,2}で示されるシロキサン単位と式: R¹SiO_{1,2}で示されるシロキサン単位と式: HSiO_{1,2}で示されるシロキサン単位もしくは式: HSiO_{1,2}で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、およびこれらのオルガノポリシロキサンの二種以上の混合物が挙げられる。上式中、R¹はアルケニル基以外の一価炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられる。

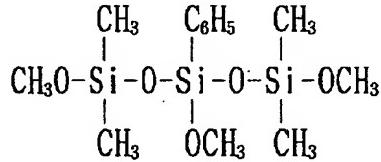
【0010】(B)成分の配合量は(A)成分100重量部に対して0.1~50重量部の範囲内である。これは、(A)成分100重量部に対して(B)成分が0.1重量部未満であると、得られる組成物が十分に硬化しないためであり、また、これが50重量部をこえると、得られる組成物が十分に硬化しないか、または、得られるシリコーンゴムの物理的特性が経時に変化するためである。

【0011】(C)成分のオルガノシロキサンは本組成物にチクソトロビー性を付与して、高充填したアルミナ微粉末の沈降を抑制し、また、たとえアルミナ微粉末が沈降していくても均一に再分散させることを容易にするための成分であり、一分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合アルコキシ基またはケイ素原子結合水酸基を含有する。(C)成分中のケイ素原子結合アルコキシ基として

は、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基が挙げられ、特に、メトキシ基であることが好ましい。また、(C)成分のケイ素原子に結合する基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；3,3-トリフロロプロピル基、3-クロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基；3-グリシドキシプロピル基、3-メタクリロキシプロピル基、3-アミノプロピル基、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル基等の官能性有機基；トリメトキシシリルエチル基、メチルジメトキシシリルエチル基等のアルコキシリルアルキル基；ケイ素結合水素原子が挙げられる。(C)成分の分子構造としては、例えば、直鎖状、環状、分歧状、一部分岐を有する直鎖状が挙げられ、これらの分子構造を有する二種以上の混合物であってもよい。また、(C)成分の分子量は限定されないが、本組成物に十分なチクソトロビー性を付与できることから、2量体以上の重合度であることが好ましく、25°Cにおける粘度が3~2000センチポイズの範囲であることが好ましい。

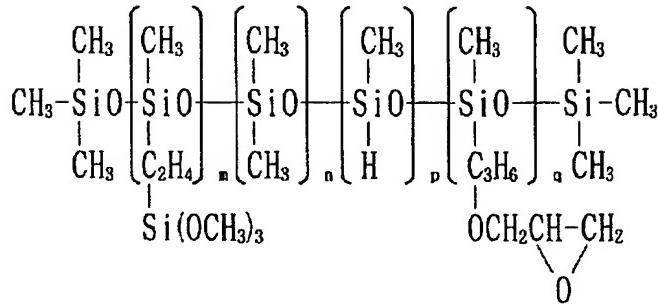
【0012】ケイ素原子結合アルコキシ基を含有する(C)成分としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、3,3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシランの一種もしくは二種以上からなる部分加水分解縮合物が挙げられる。この部分加水分解縮合物としては、例えば、メチルポリシリケート、エチルポリシリケート、式:

【化1】



で示されるオルガノシロキサンオリゴマーが挙げられる。さらに、ケイ素原子結合アルコキシ基を含有するような(C)成分としては、例えば、一般式:

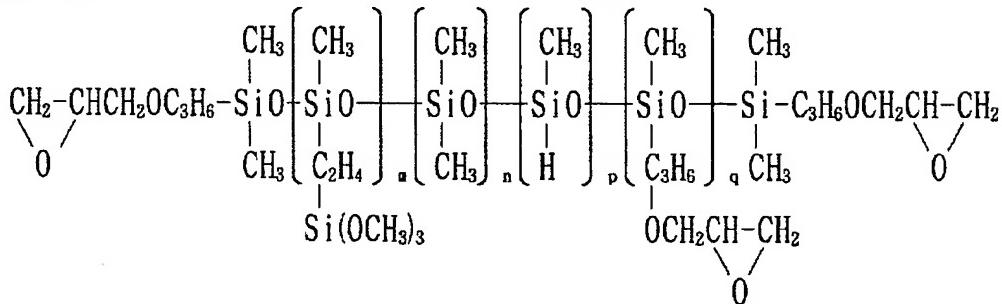
【化2】



(式中、mは1以上の整数であり、n、p、qは各々0以上の中の整数である。)で示されるオルガノポリシロキサン*

一般式:

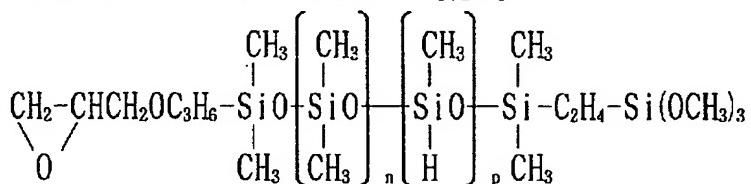
【化3】



(式中、mは1以上の整数であり、n、p、qは各々0以上の中の整数である。)で示されるオルガノポリシロキサン※

一般式:

【化4】



(式中、n、pは各々0以上の整数である。)で示されるオルガノポリシロキサンが挙げられる。また、ケイ素原子結合水酸基を含有する(C)成分としては、例えば、分子鎖両末端がシラノール基で封鎖されたジメチルシロキサンオリゴマー、分子鎖両末端がシラノール基で封鎖されたジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体オリゴマー、分子鎖両末端がシラノール基で封鎖されたメチルフェニルシロキサンオリゴマー、分子鎖両末端シラノール基で封鎖されたメチルビニルシロキサンオリゴマー等の分子鎖両末端シラノール基封鎖ジオルガノシロキサンオリゴマーが挙げられる。

【0013】(C)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して0.1~10重量部の範囲内である。これは、(C)成分の配合量が、(A)成分100重量部に対して0.1重量部未満であると、得られる組成物の貯蔵安定性が悪化するためであり、また、これが10重量部をこえると、得られる組成物の貯蔵中にゲル化したり、これを硬化して得られるシリコーンゴムの物理特性が悪化

するためである。
【0014】(D)成分のアルミナ微粉末は本組成物を硬化して得られるシリコーンゴムに高熱伝導性を付与するための成分である。(D)成分は(i)平均粒子径が10μm未満である球状または非球状アルミナ微粉末5~95重量%と(ii)平均粒子径が10~50μmである球状または非球状アルミナ微粉末95~5重量%からなる。本組成物では、このような混合物からなるアルミナ粉末と上記に(C)成分を組み合わせることにより、アルミナ微粉末の沈降が生じにくく、かつ、沈降したアルミナ微粉末の再分散が容易となる。また、本組成物の貯蔵安定性が優れることから、(D)成分は有機ケイ素化合物により表面処理されたアルミナ微粉末であることが好ましい。アルミナ微粉末の表面を処理するための有機ケイ素化合物としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノブ

ロビルトリメトキシシラン、3-アミノプロビルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロビルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン；メチルトリクロルシラン、ジメチルジクロルシラン、トリメチルモノクロルシラン等のクロロシラン；ヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン等のシラザン；分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサンオリゴマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体オリゴマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルビニルシロキサンオリゴマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルフェニルシロキサンオリゴマー等のシロキサンオリゴマーが挙げられる。これらの表面処理方法としては、例えば、アルミナ微粉末とこれらの有機ケイ素化合物を直接混合して処理する方法（乾式処理方法）、これらの有機ケイ素化合物をトルエン、メタノール、ヘブタン等の有機溶剤と共にアルミナ微粉末と混合して処理する方法（湿式処理方法）。（A）成分とこれらの有機ケイ素化合物との混合物中にアルミナ微粉末を配合するか、または、（A）成分とアルミナ微粉末の混合物中にこれらの有機ケイ素化合物を配合してアルミナ微粉末の表面を処理する方法（in-situ処理方法）が挙げられる。また、これらの有機ケイ素化合物によりアルミナ微粉末の表面処理を行う際には、その処理効率を向上させるために、例えば、有機チタン等の有機金属化合物、水等を添加することが好ましい。

【0015】(D)成分の配合量は(A)成分100重量部に対して300～1200重量部の範囲内である。これは、(A)成分100重量部に対して(D)成分が300重量部未満であると、得られるシリコーンゴムが高熱伝導性を有しないためであり、また、これが1200重量部をこえると、得られる組成物の粘度が著しく大きくなり、その取扱作業性が著しく低下するためである。

【0016】(E)成分のヒドロシリル化反応用触媒は本組成物の硬化を促進するための触媒である。(E)成分としては、例えば、白金微粉末、白金黒、白金担持シリカ微粉末、白金担持活性炭、塩化白金酸、四塩化白金、塩化白金酸のアルコール溶液、白金とオレフィンとの錯体、白金とジビニルテトラメチルジシロキサン等のアルケニルシロキサンとの錯体等の白金系触媒；テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム等のパラジウム系触媒；ロジウム系触媒、および、これらの金属系触媒を含有してなるポリスチレン樹脂、ナイロン樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコーン樹脂等の粒子径が10μm未満の熱可塑性樹脂粉末が挙げられる。

【0017】(E)成分の配合量は触媒量であり、例えば、(A)成分に対して(E)成分中の金属原子が重量単位で0.1～500ppmの範囲内となる量であることが好ましく、さらに1～50ppmの範囲内となる量であることが好ましい。これは、(A)成分に対して(E)成分

中の金属原子が重量単位で0.1ppm未満となる量である場合には、得られる組成物の硬化速度が著しく低下するためであり、また、これが500ppmをこえると不経済であるからである。

【0018】本組成物は上記の(A)成分～(E)成分を均一に混合することにより調製される。本組成物にはその他任意の成分として、例えば、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、二酸化チタン、カーボンブラック、アルミナ、石英粉末、ガラス繊維、および、これらの無機質充填剤をオルガノアルコキシシラン、オルガノクロロシラン、オルガノシラザン等の有機ケイ素化合物により表面処理してなる無機質充填剤が挙げられる。また、本組成物の室温下での取扱作業性をさらに向上させるために硬化抑制剤を配合することが好ましい。この硬化抑制剤としては、例えば、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、2-フェニル-3-ブチン-2-オール等のアルキンアルコール；3-メチル-3-ベンテン-1-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等のエンイン化合物；1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラヘキセニルシクロテトラシロキサン、ベンゾトリアゾールが挙げられる。これらの硬化抑制剤の配合量は、本組成物に対して重量単位で10～50000ppmの範囲内であることが好ましい。また、本組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、一分子中に1個のケイ素原子結合水素原子またはアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン、ケイ素原子結合水素原子およびアルケニル基を含有しないオルガノポリシロキサン、クリープハードニング防止剤、貯蔵安定剤、耐熱添加剤、難燃性付与剤、着色剤が挙げられる。

【0019】本発明の熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製する方法は特に限定されず、例えば、ロスマキサー、プラネタリーミキサー等の混合装置を用いて調製することができる。本発明の熱伝導性シリコーンゴム組成物は高熱伝導性のシリコーンゴムを形成することができるので、例えば、トランジスター、IC、メモリー素子等の電子部品を登載したプリント回路基板やハイブリッドICのボッティング材や接着剤、半導体素子の接着剤、エンジンマウントの接着・シール剤として利用することができる。また、この熱伝導性シリコーンゴム組成物を硬化して得られるシリコーンゴムは、これを成形して放熱シートとして利用することができる。

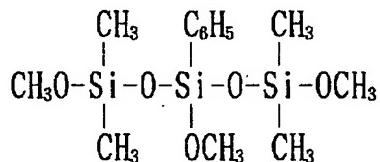
【0020】

【実施例】次に、本発明の熱伝導性シリコーンゴム組成物を実施例により詳細に説明する。なお、実施例中の粘度は25℃において測定した値である。また、熱伝導性シリコーンゴム組成物のチクソトロピー性は粘度測定時に单一円筒型回転式粘度計（回転式粘度計の回転数を変

えて測定し、各回転数における粘度測定値の比率（3 rpmにおける粘度／6 rpmにおける粘度）で示した。また、熱伝導性シリコーンゴム組成物の貯蔵安定性は、1ヶ月冷蔵（10°C）した後の組成物の外観および再混合性により評価した。また、シリコーンゴムの硬度は、熱伝導性シリコーンゴム組成物を150°Cで60分間加熱して得られたシリコーンゴムをJIS K 6301に規定されるJIS A硬度計により測定した。また、シリコーンゴムの熱伝導率は、熱伝導性シリコーンゴム組成物を150°Cで60分間加熱して得られたシリコーンゴムをShorterm QTM（昭和電工株式会社製：非定常熱線法）により測定した。

【0021】[実施例1]ロスミキサーにより、粘度が100センチボイズである分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン100重量部、粘度が5センチボイズであり、分子鎖側鎖に平均3個のケイ素原子結合水素原子を含有する分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体5重量部、粘度が12センチボイズである、式：

【化5】



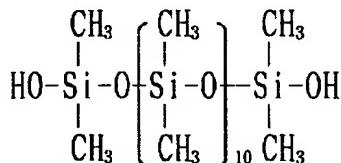
で表されるオルガノシロキサンオリゴマー1重量部、平均粒子径が9μmである球状アルミナ微粉末400重量部、平均粒子径が25μmである非球状アルミナ微粉末200重量部、白金の1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジロキサン錯体（上記の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンに対して白金属原子が5ppmとなる量である。）および2-フェニル-3-ブチ-2-オール0.1重量部を均一に混合して熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。この熱伝導性シリコーンゴム組成物の貯蔵安定性、および、これを硬化して得られたシリコーンゴムの熱伝導率を表1に示した。

【0022】[実施例2]実施例1において、オルガノシロキサンオリゴマーを3重量部配合した以外は実施例1と同様にして熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。この熱伝導性シリコーンゴム組成物の貯蔵安定性、

および、これを硬化して得られたシリコーンゴムの熱伝導率を表1に示した。

【0023】[実施例3]実施例1において、オルガノシロキサンオリゴマーの代わりに、粘度が40センチボイズである、式：

【化6】



で表される分子鎖両末端がシラノール基で封鎖されたジメチルシロキサンオリゴマーを1重量部配合した以外は実施例1と同様にして熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。この熱伝導性シリコーンゴム組成物の貯蔵安定性、および、これを硬化して得られたシリコーンゴムの熱伝導率を表1に示した。

【0024】[比較例1]実施例1において、オルガノシロキサンオリゴマーを配合しない以外は実施例1と同様にして熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。この熱伝導性シリコーンゴム組成物の貯蔵安定性、および、これを硬化して得られたシリコーンゴムの熱伝導率を表1に示した。

【0025】[比較例2]実施例1において、平均粒子径が9μmである球状アルミナ微粉末400重量部および平均粒子径が25μmである非球状アルミナ微粉末200重量部の代わりに、平均粒子径が25μmである非球状アルミナ微粉末600重量部を配合した以外は実施例1と同様にして熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。この熱伝導性シリコーンゴム組成物の貯蔵安定性、および、これを硬化して得られたシリコーンゴムの熱伝導率を表1に示した。

【0026】[比較例3]実施例1において、オルガノシロキサンオリゴマーの代わりに、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1重量部を配合した以外は実施例1と同様にして熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。この熱伝導性シリコーンゴム組成物の貯蔵安定性、および、これを硬化して得られたシリコーンゴムの熱伝導率を表1に示した。

【0027】

【表1】

	本発明			比較例		
	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
熱伝導性シリコーンゴム組成物 粘度 (ボイズ) 3 rpmにおける粘度	400	950	1050	180	230	170
6 rpmにおける粘度	260	700	700	160	190	150
チクソトロピー性	1.5	1.4	1.5	1.1	1.2	1.1
貯蔵安定性 1ヶ月冷蔵後の外観	上部にわずかに透明な液層があるが、底部に沈降したアルミナ微粉末層はわずかであった。			上部の透明な液層と底部に沈降したアルミナ微粉末層とを明確に区別することができた。		
再混合性	全体を容易に混和でき、底部に沈降したアルミナ微粉末層を容易に再混合することができた。			底部に沈降したアルミナ微粉末層は非常に硬いために、これを均一に再混合することは困難であった。		
シリコーンゴム 硬度 (JIS A)	82	80	82	80	81	80
熱伝導率($\text{cal/cm}\cdot\text{sec}\cdot^\circ\text{C}$)	3.5×10^{-3}	3.5×10^{-3}	3.5×10^{-3}	3.5×10^{-3}	2.9×10^{-3}	3.5×10^{-3}

【0028】[実施例4] 実施例1において、平均粒子径が9 μmである球状アルミナ微粉末400重量部および平均粒子径が25 μmである非球状アルミナ微粉末200重量部の代わりに、平均粒子径が9 μmである非球状アルミナ微粉末300重量部および平均粒子径が20 μmである球状アルミナ微粉末300重量部を配合した以外は実施例1と同様にして熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。この熱伝導性シリコーンゴム組成物の貯蔵安定性、および、これを硬化して得られたシリコーンゴムの熱伝導率を表2に示した。

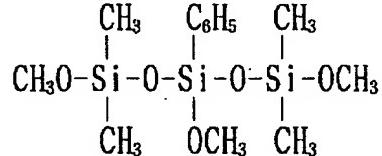
【0029】[比較例4] 実施例4において、オルガノシロキサンオリゴマーを配合しない以外は実施例4と同様にして熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。この熱伝導性シリコーンゴム組成物の貯蔵安定性、および、これを硬化して得られたシリコーンゴムの熱伝導率を表2に示した。

【0030】[実施例5] 実施例1において、平均粒子径が9 μmである球状アルミナ微粉末400重量部および平均粒子径が25 μmである非球状アルミナ微粉末200重量部の代わりに、平均粒子径が9 μmである球状アルミナ微粉末400重量部および平均粒子径が20 μmである球状アルミナ微粉末200重量部を配合した以外は実施例1と同様にして熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。この熱伝導性シリコーンゴム組成物の貯蔵安定性、および、これを硬化して得られたシリコーンゴムの熱伝導率を表2に示した。

【0031】[実施例6] ロスマキサーにより、粘度が100センチボイズである分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン100重量部、ヘキサメチルジシラザン5重量部および水1重量部をあ

らかじめ混合した後、これに平均粒子径が9 μmである球状アルミナ微粉末400重量部および平均粒子径が25 μmである非球状アルミナ微粉末200重量部を室温で均一に混合した。次に、これを10 mmHgの減圧下で150°Cに加熱しながら混合して、未反応のヘキサメチルジシラザン、水およびアンモニア等の副生成物を除去した。その後、室温まで冷却して、これに粘度が5センチボイズであり、分子鎖側鎖に平均3個のケイ素原子結合水素原子を含有する分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体5重量部、粘度が12センチボイズである、式：

【化7】



40 で表されるオルガノシロキサンオリゴマー1重量部、白金の1, 1, 3, 3, -テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体（上記の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンに対して白金金属原子が重量単位で5 ppmとなる量である。）および2-フェニル-3-ブチニルオール0.1重量部を均一に混合して熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。この熱伝導性シリコーンゴム組成物の貯蔵安定性、および、これを硬化して得られたシリコーンゴムの熱伝導率を表2に示した。

【0032】

【表2】

	本 番 号			比 較 例
	実施例4	実施例5	実施例6	比較例4
熱伝導性シリコーンゴム組成物 粘度 (ボイズ) 3 rpmにおける粘度	360	390	380	170
6 rpmにおける粘度	250	280	250	150
チクソトロピー性	1.4	1.4	1.5	1.1
貯蔵安定性 1ヶ月冷蔵後の外観	上部にわずかに透明な液層があるが、底部に沈降したアルミナ微粉末層はわずかであった。			上部の透明な液層と底部に沈降したアルミナ微粉末層とを明確に区別することができた。
再混合性	全体を容易に混和でき、底部に沈降したアルミナ微粉末層を容易に再混合することができた。			底部に沈降したアルミナ微粉末層は非常に硬いために、これを均一に再混合することは困難であった。
シリコーンゴム 硬度 (J I S A)	82	81	81	81
熱伝導率($\text{cal}/\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot^\circ\text{C}$)	3.2×10^{-3}	3.3×10^{-3}	3.5×10^{-3}	3.2×10^{-3}

【0033】

【発明の効果】本発明の熱伝導性シリコーンゴム組成物は高熱伝導性のシリコーンゴムを形成するために多量のアルミナ微粉末を配合しているにもかかわらず、アルミ*

* ナ微粉末が沈降しにくく、また、たとえアルミナ微粉末が沈降していても均一に再分散させることが容易であるという特徴がある。

フロントページの続き

(72)発明者 峰 勝利

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
コーニング・シリコーン株式会社研究開発
本部内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成14年7月10日(2002.7.10)

【公開番号】特開平8-325457

【公開日】平成8年12月10日(1996.12.10)

【年通号数】公開特許公報8-3255

【出願番号】特願平7-153886

【国際特許分類第7版】

C08L 83/07 LRP

C08K 3/22

C08L 83/05

83/06

【F1】

C08L 83/07 LRP

C08K 3/22

C08L 83/05

83/06

【手続補正書】

【提出日】平成14年4月8日(2002.4.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

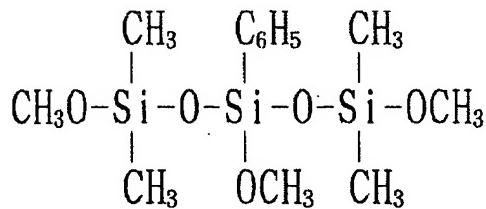
【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】ケイ素原子結合アルコキシ基を含有する(C)成分としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、3,3,3-トリフロロプロビルトリメトキシシラン、3-グリシドキシピロビルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロビルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロビルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロビルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロビルトリメトキシシラン、3-アミノプロビルトリエ

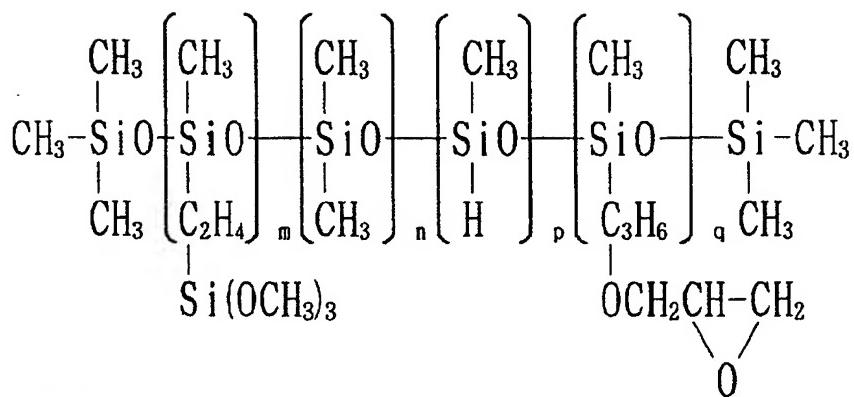
トキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロビルトリメトキシシラン等のアルコキシシランの一
種もしくは二種以上からなる部分加水分解縮合物が挙げられる。この部分加水分解縮合物としては、例えば、メチルポリシリケート、エチルポリシリケート、式：

【化1】



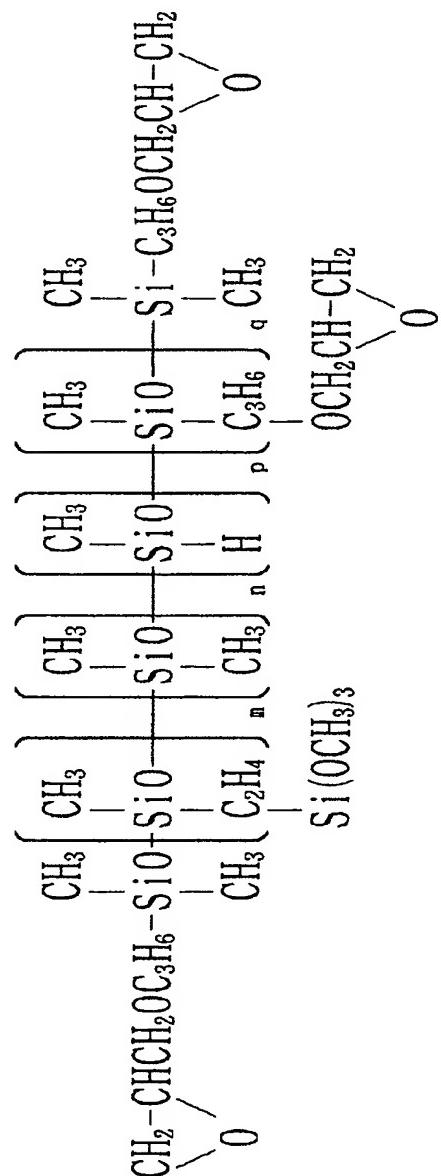
で示されるオルガノシロキサンオリゴマーが挙げられる。さらに、ケイ素原子結合アルコキシ基を含有するよ
うな(C)成分としては、例えば、一般式：

【化2】



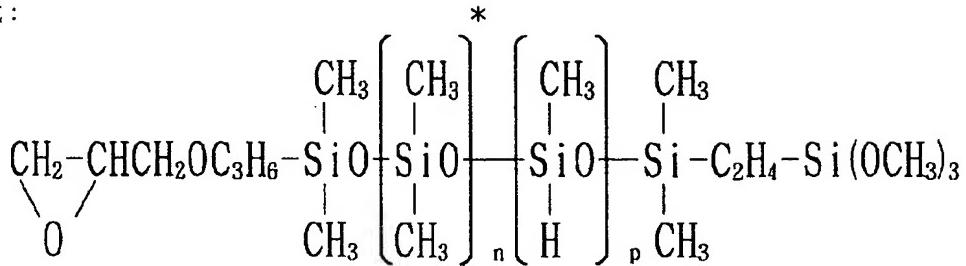
(式中、mは1以上の整数であり、n、p、qは各々0以上の整数である。)で示されるオルガノポリシロキサン、一般式:

【化3】



(式中、mは1以上の整数であり、n、p、qは各々0

以上の整数である。) で示されるオルガノポリシロキサン、一般式：



(式中、n、pは各々0以上の整数である。) で示されるオルガノポリシロキサンが挙げられる。また、ケイ素原子結合水酸基を含有する(C)成分としては、例えば、分子鎖両末端がシラノール基で封鎖されたジメチルシリコンオリゴマー、分子鎖両末端がシラノール基で封鎖されたジメチルシリコン・メチルビニルシリコン共

重合体オリゴマー、分子鎖両末端がシラノール基で封鎖されたメチルフェニルシリコンオリゴマー、分子鎖両末端シラノール基で封鎖されたメチルビニルシリコンオリゴマー等の分子鎖両末端シラノール基封鎖ジオルガノシリコンオリゴマーが挙げられる。